Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0171

Zur Kenntniss

der

Extractbestandtheile des Weines.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung

der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

EMIL WACK

aus Diedesfeld (Rheinpfalz).

Freiburg i. B.

Buchdruckerei Kiepert & von Bolschwing.

1884.

Seinem lieben Vater

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

VERFASSER.

Trotzdem der Wein einen äusserst wichtigen Artikel unseres Handels bildet, sind die wirklichen Kenntnisse, die wir von den verschiedenen Bestandtheilen desselben haben, wie überhaupt die Chemie des Weines erst neuern Datums ist, sehr geringe. Bei der Analyse desselben wird nach dem bisher allgemein beobachteten Gange eine Gliederung der Bestandtheile in bei 100° C. flüchtige und bei dieser Temperatur nicht flüchtige Körper vorgenommen. Ob die Bestandtheile des Weines sich bei dieser Temperatur verändern, ob sie in der durch das Eindampfen concentrirter gewordenen Lösung Umsetzungen miteinander erleiden, die sie in einer so verdünnten Lösung, wie es im Weine der Fall ist, nicht geben, darauf ist bis jetzt wenig oder gar keine Rücksicht genommen. Zwar wurde schon beobachtet, dass beim Eindampfen des Weines und beim Trocknen des Rückstandes bei 100° C. eine Veränderung der sogenannten Extractbestandtheile stattfindet, doch wurde eine eigentliche Erklärung über diese Veränderungen bis jetzt nicht gegeben, sondern nur eben die Thatsache registrirt, dass der bei 100° C. getrocknete Wein-Extract in einem Gemenge von Wasser und Alkohol — nach denselben Verhältnissen, wie diese Körper in dem betreffenden Weine enthalten sind, hergestellt — nicht mehr vollständig löslich ist. Es wurde wohl versucht, diese Erscheinung so zu erklären, dass man annahm,

bei dem Eindampfen und Erhitzen auf 100° C. würden im Weine enthaltene lösliche Eiweiskörper in unlösliche übergeführt. Hierin kann jedoch die ganze Veränderung, die stattfindet, nicht bestehen, einmal weil die Menge der unlöslichen Körper zu gross sein dürfte, als dass man sie als Eisweisskörper betrachten könnte, dann aber ist der unlösliche Rückstand in Natronlauge löslich, zum grössten Theil wenigstens, und bildet sich bei Gegenwart grosser Mengen freier Weinsäure fast gar nicht.

Die Bestandtheile des Extractes sind theils organischer, theils anorganischer Natur. Die organischen Bestandtheile zerfallen der Hauptsache nach in Zuckerarten, Glycerin, Säuren und Salze dieser organischen Säuren. Bei der Concentration dieser Bestandtheile ist nun zu erwarten, dass Reactionen stattfinden, die in der weniger concentrirten Lösung, dem Weine, nicht stattfinden. Von speciellen Reactionen dürfte hier die Reaction zu verfolgen von Interesse sein, die zwischen den Extractbestandtheilen, welche nicht Säuren oder Salze derselben sind, und den Säuren, vorzüglich der freien Weinsäure, stattfindet.

Die Frage, ob kleine Mengen freier Weinsäure in Naturweinen vorkommen können, veranlasste verschiedene Forscher zu einer eingehenden Prüfung von Weinen, besonders solchen geringer Jahrgänge, auf freie Weinsäure. Die bis jetzt veröffentlichten Methoden zur Bestimmung freier Weinsäure beruhen fast ausschliesslich auf der Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit des sauren weinsauren Kali in Alkohol oder in einem Gemische von Alkohol und Aether, ohne dabei darauf Rücksicht zu nehmen, ob nicht auch noch andere saure Salze, oder auch Aether, im Weine enthalten sind, die mit Alkohol

entweder nicht in Lösung gehen, oder aus dem Weine durch starken Alkohol oder Aether-Alkohol gefällt werden.

Was die gebräuchlichern speciellen Methoden betrifft, so ist bei der von Nessler und Barth[1]) empfohlenen die Frage ausser Acht gelassen, ob nicht die frei werdende Essigsäure irgendwie einen lösenden Einfluss auf die Substanzen, die durch Alkohol-Aether ausgefällt werden, übt. Ebenso ist nicht darauf geachtet, ob nicht vielleicht im Weine saure Aether vorkommen, die mit essigsaurem Kali sich zu Kalisalzen der Aethersäure umsetzen, während die dadurch frei gewordene Essigsäure sich mit neutralem weinsaurem Kali oder Kalk zu den sauren weinsauren Salzen dieser Basen und essigsaurem Kali resp. Kalk umsetzt, und so der Zusatz von essigsaurem Kali auf die Acidität des Ausgeschiedenen jedenfalls von Einfluss ist.

Die Claus'sche Methode[2]) schenkt der möglichen Veränderung, die freie Weinsäure beim Eindampfen und Trocknen bei 110° C. erleiden kann, keine Berücksichtigung.

Dass freie Weinsäure beim Zusatze zu Wein Veränderungen erleidet, ja solche, welche den Zusatz derselben gar nicht mehr erkennen lassen, erscheint von vornherein wahrscheinlich und wurde auch bereits beobachtet.[3]) Um festzustellen, welcher Art diese Veränderungen seien, und ob sich nicht aus dem Verhalten der Weinsäure beim Zusatze zu Wein Schlüsse auf die Güte des Weines ziehen liessen, unternahm ich auf Veranlassung

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 22, 159 ff.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie 17, 314.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 1019.

von Herrn Professor Dr. Claus eine Reihe von Versuchen, die voraussichtlich Einblick in diese Umsetzungen bieten konnten.

Es wurden untersucht und lieferten folgende Resultate:

I. Drei Pfälzer Weissweine:

	Nro. 1.	Nro. 2.	Nro. 3.
Extract	2,520 %	2,262 %	1,89 %
Asche	0,228 %	0,224 %	0,138 %
Alkohol	9,45 V %	7,6 V %	6,8 V %
Gesammtsäure	0,7425 %	0,48 %	0,695 %
Fixe Säure	0,7125 %	0,442 %	0,665 %
Flüchtige Säure, direct	0,0292 %	0,034 %	0,027 %
„ „ indirect	0,03 %	0,038 %	0,03 %
Acidität des Weinsteinniederschlages vor der Destillation	0,075 %	0,0825 %	0,09 %
Acidität des Weinsteinniederschlages nach der Destillat.	0,075 %	0,0825 %	0,09 %
Acidität nachdem bei 110° C. getrocknet	0,21 %	0,18 %	0,135 %
Glycerin	0,795 %	0,689 %	0,678 %

II. Ein Madeira:

	Nro. 4.
Extract	5,183 %
Asche	0,353 %
Alkohol	17,5 V %
Gesammtsäure	0,63 %
Fixe Säure	0,592 %
Flüchtige Säure, direct	0,03 %
„ „ indirect	0,038 %
Acidität des Weinsteinniederschlages vor der Destillation	0,03 %
Acidität des Weinsteinniederschlages nach der Destillat.	0,03 %
Acidität nachdem bei 110° C. getrocknet	0,12 %
Glycerin	1,474 %

III. Zwei Rothweine:

	Nro. 5.	Nro. 6.	
Extract	2,632 %	2,423 %	
Asche	0,262 %	0,218 %	
Alkohol	6,7 V %	7,2 V %	
Gesammtsäure	0,5625 %	0,63 %	
Fixe Säure	0,54 %	0,5925 %	
Flüchtige Säure, direct . . .	0,023 %	0,0367 %	
„ „ indirect . . .	0,0225 %	0,0375 %	
Acidität des Weinsteinniederschlages vor der Destillation	0,045 %	0,06 %	
Acidität des Weinsteinniederschlages nach der Destillat.	0,045 %	0,06 %	
Acidität nachdem bei 110° C. getrocknet	0,33 %	0,27 %	
Glycerin	0,712 %	0,695 %	

Nachdem also die zur Characteristik eines Weines nöthigen Daten festgestellt waren, wurde derselbe Wein nach Zusatz von abgewogenen Mengen Weinsäure wieder untersucht und dabei nachstehende Resultate erhalten.

I. Einfluss des Zusatzes von Weinsäure auf die Gesammtacidität.

Die Gesammtsäure eines Weines war durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normallauge unter Anwendung von Lackmustinktur als Indicator ermittelt worden. Sie ist auf Weinsäure berechnet. Nachdem nun derselbe Wein mit einer abgewogenen Menge Weinsäure versetzt war, wurde titrirt. Die gefundene Acidität entsprach genau der eigenen Acidität des Weines, vermehrt um die dem Zusatz der Weinsäure entsprechende Menge. Es war also Nichts verändert.

Und auch durch Kochen am Rückflusskühler ist keine Veränderung dieser Aciditätsgrösse zu bewirken.[1])

Auf die Gesammtacidität hat also der Zusatz von Weinsäure keinen andern Einfluss, als dass diese um die zugesetzte Menge Weinsäure vermehrt wird.

---

[1]) Erst bei anhaltendem Kochen tritt eine geringe Zunahme ein, die jedenfalls von der Verseifung von Aethern herrührt.

II. Einfluss auf die fixen und flüchtigen Säuren.

Die Bestimmung der fixen Säure geschah so, dass 100 cbc. Wein bis auf ungefähr 35 cbc. abdestillirt wurden; diese zurückgebliebenen wurden durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht und durch Titriren die Menge der fixen Säuren ermittelt. Die Differenz zwischen der Gesammtsäure und der nun erhaltenen fixen Säure gab die Menge der flüchtigen Säure indirect an. Direct wurde die flüchtige Säure durch Titriren des Destillates erhalten. Fixe und flüchtige Säuren sind auf Weinsäure berechnet. Da sich die etwaigen Aenderungen des Gehaltes an fixer Säure aus denjenigen der flüchtigen ergeben, so brauchen wir blos die Aenderungen der letztern zu betrachten.

Die Aenderungen im Gehalte an flüchtiger resp. fixer Säure nach dem Zusatz von Weinsäure lassen sich wohl ziemlich voraussehen. Enthält ein Wein Salze flüchtiger Säuren, so können diese beim Zusatze von Weinsäure in Salze der Weinsäure und freie flüchtige Säure übergeführt werden. Ebenso können Aether flüchtiger Säuren in nichtflüchtige Weinsäureäther und freie flüchtige Säure übergeführt werden: Reactionen, bei denen eine Aenderung der Gesammtacidität nicht eintritt. Der Versuch bestätigt diese Annahme:

	Wein No. 1	Wein No. 1 u. Weinsäure	Wein No. 2	Wein No. 2 u. Weinsäure
Flüchtige Säuren, direct .	0,0292 %	0,0315 %	0,034 %	0,039 %
Flüchtige Säuren, indirect	0,03 %	0,039 %	0,038 %	0,059 %

	Wein No. 3	Wein No. 3 u. Weinsäure	Wein No. 4	Wein No. 4 u. Weinsäure
Flüchtige Säuren, direct .	0,027 %	0,0345 %	0,03 %	0,042 %
Flüchtige Säuren, indirect	0,03 %	0,0425 %	0,038 %	0,045 %

	Wein No. 5	Wein No. 5 u. Weinsäure	Wein No. 6	Wein No. 6 u. Weinsäure
Flüchtige Säuren, direct .	0,023 %	0,03 %	0,036 %	0,0435 %
Flüchtige Säuren, indirect	0,0225 %	0,0345 %	0,0375 %	0,046 %

Bei allen Weinen ist also durch Zusatz von Weinsäure eine Vermehrung der flüchtigen Säuren im Destillat eingetreten. Ist dieser Zuwachs auch nicht gerade sehr bedeutend, so ist er doch immer hinreichend, um die angegebene Verschiebung der flüchtigen Säuren und der Weinsäure in allen Fällen mit voller Sicherheit zu beweisen.

III. Einfluss auf den Gehalt an Weinstein, resp. die Acidität der Alkohol-Aether-Fällung.

Wenn man annimmt, dass die oben besprochene Zunahme flüchtiger Säuren davon herrühre, — und eine andere Erklärung ist wohl kaum denkbar — dass Kalisalzen flüchtiger Säuren der Kaligehalt entzogen wird, indem sie durch den Zusatz von freier Weinsäure eine Umsetzung in freie flüchtige Säure unter Bildung von saurem weinsaurem Kali erfahren, so musste nun auch der Weinsteingehalt zugenommen haben. Eine Zunahme des Weinsteingehaltes liesse sich aber, wenigstens zum Theil, auch so erklären, dass neutrales weinsaures Kali im Weine enthalten sei und durch Zusatz der Weinsäure in saures Salz übergeführt werde.

Bei der Bestimmung des Weinsteines wurde so verfahren, dass 10 cbc. Wein mit 50 cbc. Alkohol-Aether versetzt wurden. Dann wurde gut verkorkt an einem kühlen Orte 10—12 Stunden stehen gelassen. Das Ausgeschiedene wurde abfiltrirt, mit Alkohol-Aether ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und titrirt.

Die verschiedenen Weine lieferten dabei für den Weinstein folgende Aciditätsgrössen:

	Nro. 1.	Nro. 2.	Nro. 3.	Nro. 4.	Nro. 5.	Nro. 6.
Wein	0,075 %	0,0825%	0,09 %	0,03 %	0,045%	0,06%
Wein u. Weinsäure	0,3225%	0,25 %	0,165 %	0,3075%	0,27 %	0,3 %

Es waren also nach Zusatz von Weinsäure bedeutend grössere Mengen ausgefällt worden. Ja diese Mengen sind so erheblich, dass die Acidität des Niederschlages gar nicht mehr als von Weinstein allein herrührend angenommen werden kann. Denn die Aschenbestimmungen aus den erhaltenen Niederschlägen ergaben so geringe Aschenmengen, dass der Kaligehalt der Asche, selbst wenn man diese als reines kohlensaures Kali auffassen wollte, nicht hinreichend wäre, soviel Weinstein zu bilden, als den erhaltenen Aciditätsgrössen entspricht.

Es muss also ausser dem Weinstein noch irgend ein anderer sauer reagirender Körper durch Alkohol-Aether gefällt werden.

Am nächstliegenden war die Vermuthung, dass durch Anhydrisirung von Weinsäure und alkoholischen Extractbestandtheilen saure Aether mit ausgefällt würden. Der erhaltene Niederschlag wurde desshalb mit abgemessener Normallauge im Ueberschuss am Rückflusskühler gekocht und nachher mit Normalsäure zurücktitrirt. Dabei ergab sich, dass nunmehr mehr Alkali gebunden war, als zur Neutralisation vorher erforderlich. Es muss also angenommen werden, dass vorher saure Aether vorhanden waren, die durch das Kochen mit Alkali nun verseift sind. Bei den verschiedenen Weinen betrug der so gefundene Zuwachs an Säure 0,07 bis 0,12 %.

Durch Alkohol-Aether wird also **nicht reiner Weinstein** ausgeschieden, sondern ausser diesem auch **sauer reagirende Aether.**

Auch noch folgender Versuch spricht für die Entstehung dieser Aether. Es zeigte sich nämlich die Erscheinung, dass, wenn man **nach** dem Kochen des mit Weinsäure versetzten Weines mit Alkohol-Aether

ausfällte, Niederschläge von geringerer Acidität erhalten wurden wie vorher:

	Nro. 1.	Nro. 2.	Nro. 3.	Nro. 4.	Nro. 5.	Nro. 6.
Wein u. Weinsäure vor dem Kochen	0,3225%	0,25%	0,165%	0,307%	0,27%	0,30%
Wein u. Weinsäure nach dem Kochen	0,3075%	0,1875%	0,1575%	0,291%	0,21%	0,2175%

Diese Differenzen in der Acidität des Alkohol-Aetherniederschlags **vor** und **nach** dem Kochen lassen sich offenbar blos dadurch erklären, dass man annimmt, durch das Kochen werde ein Theil der gebildeten Aether unter Wasseraufnahme zerlegt.

Dass freie Weinsäure im Weine ätherificirt werde, dürfte auch aus den Kayser'schen Untersuchungen[1]) von Mosten und den daraus hergestellten Weinen hervorgehen, nach welchen die untersuchten Moste grössere Mengen von freier Weinsäure enthielten, als die daraus entstandenen Weine.

Nicht ausgeschlossen ist die Annahme, dass durch Alkohol-Aether auch freie Säure ausgefällt werde.

Endlich noch ein weiterer Beweis, der gar keinen Zweifel mehr an dem Vorhandensein dieser Aether zulässt: Titrirt man 1) die in Wasser gelöste Alkohol-Aetherfällung und 2) das Alkohol-Aetherfiltrat, so findet man jetzt die Gesammtacidität von 1) und 2) um 0,1% bis 0,15% geringer, als **vor** dem Zusatz von Alkohol-Aether: eine Abnahme, die sich wieder blos darauf zurückführen lässt, dass sich nach Zusatz von Alkohol-Aether Weinsäureäther in Weine gebildet haben.

---

[1]) Rep. der analyt. Chemie 1882, 1 ff.

Auch äusserlich lassen sich diese Aether schon vom Weinstein unterscheiden; während der Weinstein nämlich sich krystallinisch ausscheidet, erscheinen diese mehr flockig, sie sind leicht löslich in Wasser und scheinen auch die Löslichkeit des Weinsteines im Wasser zu befördern.

VI. Einfluss der Weinsäure auf den Extract.

Ueber die Veränderungen, die freie Weinsäure durch den Extract erfährt, waren bereits früher vorläufige Mittheilungen von Prof. Claus gemacht worden[1]).

Versuche, die angestellt wurden mit Weinsäure und Dextrin, ergaben, dass beim Erhitzen von Weinsäure und Dextrin auf 105—110° C. ein Theil der Weinsäure latent wird, d. h. sich der Nachweisung durch einfache Titration entzieht. Es durfte wohl angenommen werden, dass Dextrin mit Weinsäure ätherartige Verbindungen liefert, und diese Annahme wird durch die Existenz von Aethern der Weinsäure und zuckerartiger Körper, so der Glucoseweinsäure und anderer[2]) gestützt.

Wird diese Dextrinweinsäure mit Normal-Natronlauge gekocht, so lässt sich die angewandte Menge Weinsäure durch Rücktitriren wieder ermitteln.

Von dieser Thatsache ausgehend wurde Wein mit Weinsäure versetzt, abgedampft und der Rückstand bei 105—110° C. getrocknet. Voraussichtlich liess sich ein Maximum der latent werdenden Säuremenge dadurch erreichen, dass man grössere Mengen von Säure zugab, so dass ein Theil eventuell unverändert bleiben würde. Verschiedene Versuchsreihen, die in diesem Sinne angestellt wurden, führten zu folgenden Resultaten:

Ein Wein wurde auf 31,25 ‰ Säure gebracht, abgedampft und der Rückstand bei 105—110° C. getrocknet.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVI, 1019.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 73, 157.

Der Rückstand wurde nun mit Alkohol ausgezogen und das in Alkohol Unlösliche mit Wasser behandelt: Es sollte so Weinsäure und event. Weinsäureäther in Alkohol gelöst werden, während die wässrige Lösung den Weinstein enthalten sollte.

Die auf diese Weise erhaltene alkoholische Lösung, mit Wasser und Lakmus versetzt, wurde auf Zusatz von einem Tropfen $^1/_{10}$ Normalnatron schon geblaut: Die in Lösung gegangene Säuremenge war also gleich Null. Der mit Alkohol nicht in Lösung gegangene Rest wurde nun mit Wasser behandelt, wodurch es gelang, $2{,}1\,^0/_{00}$ Säure in Lösung zu bekommen, annähernd der Aciditätsgrösse der nach Zusatz von Weinsäure erhaltenen Alkohol-Aetherfallung gleich.

Zurückgeblieben war eine blasige Masse, die durch keines der gewöhnlichen Lösungsmittel (Spuren gingen durch Eisessig in Lösung) gelöst werden konnte. Geringe Theile gingen beim Kochen mit Wasser in Lösung, doch nur dadurch, dass eine theilweise Verseifung des gebildeten Aethers eintrat.

Leicht gelöst wurde der Rückstand von Natronlauge: Aber auch hierbei war zu befürchten, dass Verseifung eintrete. Diese Befürchtung wurde auch durch die Ungleichheit der gefundenen Aciditätsgrössen bestätigt. Es war somit auch durch diese Operation kein brauchbares Resultat zu erzielen.

Wie spätere Versuche wahrscheinlich machen, wird bei dem Zusatz dieser verhältnissmässig geringen Menge Weinsäure ein neutraler Aether gebildet, der in Wasser unlöslich ist.

Behandelte man die ganze Masse mit heisser Natronlauge und kochte am Rückflusskühler, so wurde beim

Rücktitriren mit Normalsäure gefunden, dass sowohl die zugesetzte Weinsäure in ihrer ganzen Menge, als auch die im Weine selbst enthaltene fixe Säuremenge nun an Natron gebunden war. Die so gefundene Säuremenge war aber ausserdem um $1‰ - 1{,}5‰$ grösser, als der Summe der Weinsäure und der fixen Säure des Weines entsprochen hätte. Es mussten also auch **schon im Weine enthaltene,** bei 110° C. nicht flüchtige Aether verseift, und das Natron nun an die freigewordene Säure gebunden worden sein.

Auch bei der Steigerung des Zusatzes von Weinsäure auf $40‰$, $50‰$, $60‰$ konnte kein brauchbares Resultat erhalten werden. Hierbei scheinen neben dem neutralen Aether auch saure gebildet worden zu sein; ein Theil des Rückstandes ging nämlich in Lösung mit Alkohol. Versetzte man die Lösung mit alkoholischem essigsaurem Kali, so durfte man erwarten, dass sämmtliche nicht ätherificirte Weinsäure als Weinstein ausgefällt würde. Die ätherificirte Säure aber konnte entweder in neutrales Salz übergehen oder aber von essigsaurem Kali gar nicht angegriffen werden.

Es entstand nun beim Zusatz von essigsaurem Kali wirklich anfänglich ein dicker voluminöser Niederschlag, der sich jedoch bald zusammenballte und zum grössten Theile wieder verschwand.

Es wurde auch so kein brauchbares Resultat erhalten. Die Gründe hierzu liegen wohl zum Theil auch daran, dass sich beim Auflösen von Weinsäure in Alkohol Weinsäureäthylester bildet, und so die Menge der nicht durch den Extract veresterten Weinsäure, je nach der Menge des Alkohols und je nach der Temperatur beim Auflösen, verschiedene Mengen von Weinsäureäthylester

liefert[1]), die sich nun durch einfaches Titriren nicht ermitteln lassen.

Auch die Thatsache, dass beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether ein Niederschlag entsteht, konnte zu keinem brauchbaren Resultate führen.

Dass beim Versetzen der alkoholischen Lösung, wie der ätherischen und alkohol-ätherischen, mit essigsaurem Kali eine **quantitative** Ausfällung **nicht** eintritt, lässt sich übrigens aus den Eigenschaften der Componenten der Aetherweinsäure schliessen.

Dem Alkohol gegenüber tritt in der gebildeten, sagen wir, Dextrinweinsäure der Charakter des Dextrins, das in Alkohol unlöslich ist, dem der in Alkohol leicht löslichen Weinsäure gegenüber in den Hintergrund, überwiegt wenigstens den der Weinsäure nicht, während bei dem quantitativen Uebergewicht des Dextrins in dem neutralen Aether auch die Eigenschaft des Dextrins, in Alkohol unlöslich zu sein, sich zeigt. Ausserdem tritt bei der Dextrinweinsäure auch noch der Charakter derselben als Aether hinzu.

Dem Aether gegenüber tritt bezüglich der Löslichkeit das Dextrin in den Vordergrund, wie ja auch die Weinsäure selbst in Aether nicht gerade leicht löslich ist, und bedingt die Unlöslichkeit.

Nicht ohne Einfluss beim Zusammentreffen der Bestandtheile, wie sie in dieser alkoholischen Lösung enthalten sind, ist jedenfalls beim Zusatze von essigsaurem Kali auch die Menge der freiwerdenden Essigsäure, die ebenfalls lösend wirken kann, und auch bezüglich des ganzen Verlaufs der Reaction nicht ohne Einfluss ist.

[1]) Kolbe k. Lehrb. d. Chem. II. 329.

Es lässt sich also von vornherein so kein befriedigendes Resultat erwarten.

Aus folgenden theoretischen Betrachtungen ergibt sich nun, dass ein Maximum der Weinsäure sich finden lassen müsse: Fassen wir den Extract eines Weines als einen Körper auf von der durchschnittlichen Zusammensetzung des Dextrins $C_6 H_{10} O_5$, so lässt sich voraussehen, dass das Maximum der Weinsäure, die latent werden kann, dann jedenfalls erreicht ist, wenn fünfmal die Gruppe OH in einer solchen Substanz von der Zusammensetzung des Dextrins durch Weinsäure verestert ist. Dies könnte nun einmal vor sich gehen nach der Gleichung:

I. $C_6H_{10}O_5 + 5\ COOH\ CHOH\ CHOH\ COOH = 5\ H_2O +$

C_6H_5 — OOC CHOH CHOH COOH
OOC CHOH CHOH COOH
OOC CHOH CHOH COOH
OOC CHOH CHOH COOH
OOC CHOH CHOH COOH,

unter Bildung eines sauren Aethers; oder aber auch unter Bildung eines neutralen Aethers folgendermassen:

II. $2\ C_6H_{10}O_5 + 5\ C_4H_6O_6 = 10\ H_2O$
$+ C_6H_5(OOC{-}CHOH{-}CHOH{-}COO)_5C_6H_5.$

Da wir oben bereits sahen, dass bei der Bildung des neutralen Aethers ein in Wasser unlöslicher Körper entsteht, so musste es zweckmässig erscheinen, gleich so viel Weinsäure dem zu prüfenden Weine zuzusetzen, dass der saure Aether entstehen konnte. Will man nun die nöthige Säuremenge berechnen, so muss man auf 162 Theile Extract 750 Theile Weinsäure in Reaction treten

lassen, wovon die Hälfte, 375 Theile, latent werden müssen.

An dem direct bestimmten Extractgehalt sind jedoch für diese Berechnung noch Correcturen vorzunehmen: Diejenigen Bestandtheile, die nicht mit in Reaction treten, müssen eliminirt werden. Es ist dies vor Allem der Aschengehalt; ferner tritt nicht mit in die Reaction ein die Säuremenge, die im Extract noch enthalten ist, resp. die Menge, die bei dem Trocknen bei 110° C. nicht weggeht. Bezeichnen wir also mit Eg den Gesammtextract, mit A die Aschenmenge, mit Str. die nach dem Trocknen bei 110° C. noch vorhandene Acidität des reinen Weines, so ist der corrigirte Extract Ec = Eg — (A + Str).

Inwieweit Glycerin einen Einfluss auf die Menge der latent werdenden Säure hat, werden wir später sehen.

Hat man nun einen mit Weinsäure versetzten Wein abgedampft, bei 110° C. getrocknet und die Aciditat des Rückstandes bestimmt, so sind zur Auffindung der wirklich latent gewordenen Säuremenge wieder Correcturen nöthig. Versetzt man z. B. den Wein Nr. 1, der eine Gesammtacidität von 0,7425 % besitzt, mit 10 % Säure, so ist die Säure auf 10,7425 % gestiegen, und dies ist also nun die Gesammtacidität des Weines. Da nun beim Abdampfen ein Theil dieser Acidität weggeht als flüchtige Säure etc., so wäre die Menge der latent gewordenen Säure um diese Menge zu gross gefunden, es muss daher von der Gesammtacidität Sg diejenige Säuremenge abgezogen werden, die bei dem nicht mit Weinsäure versetzten Weine durch das Trocknen bei 110° C. weggegangen war: es ist dies die Differenz zwischen Gesammtacidität des reinen Weines Sgr und der nach dem Trocknen bei 110° C. noch gefundenen

Säuremenge Str des reinen Weines. Es wäre für den mit 10% Säure versetzten Wein Nr. 1 also die corrigirte Acidität:

$$Sc = Sg - (Sgr - Str) \text{ oder } Sc = Sgr - Str$$
$$Sc = 10{,}7425 - (0{,}7425 - 0{,}21)$$
$$Sc = 10{,}21\%.$$

Bevor ich nun zu den in diesem Sinne gemachten Versuchen übergehe, will ich noch die Methoden angeben, nach denen die einzelnen Bestimmungen vorgenommen wurden.

Der Extract wurde bestimmt durch Abdampfen von 100 cbc. Wein in der Platinschale auf dem Wasserbade und zweistündiges Trocknen des syrupartigen Rückstandes im Luftbade bei 100° C.

Die Asche wurde durch Einäschern und Glühen des Extractes bestimmt.

Die Acidität des reinen Weines nach dem Trocknen bei 110° C. durch einfaches Lösen des Trockenrückstandes in Wasser und Titriren der Lösung.

Es wurden nun die Weine Nro. 1 bis Nro. 6 mit etwa der zehnfach grösseren Menge Weinsäure versetzt, als das Gewicht des Extractes beträgt, abgedampft und während 5 bis 6 Stunden bei 110° C. getrocknet. Da nun schon früher die Beobachtung gemacht worden war, dass der saure Aether in Alkohol löslich ist, so wurde der Trockenrückstand mit Alkohol, der zur Verhinderung einer Reaction zwischen Alkohol und noch vorhandener freier Weinsäure unter Bildung von Weinsäureäthyläther mit Aether versetzt war, ausgezogen. Der in diesem Alkoholäther unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst, und dann die beiden Lösungen mit $^1/_{10}$ Normallauge titrirt und so die noch vorhandene Acidität gefunden.

Bei den einzelnen Weinen wurden so folgende Resultate in je drei resp. zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Mengen Weinsäure erhalten:

Nro. 1	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammtextract . . .	2,520 %			
Asche	0,228 %			
Corrigirter Extract .	2,082 %			
Gesammtsäure . . .	0,7425 %	10,422 %	13,0425 %	14,9875 %
Zugesetzte Säure . .		9,6795 %	12,3 %	14,245 %
Corrigirte Säure . .		9,89 %	12,51 %	14,455 %
Latent gewordene Säure berechnet .		4,82 %	4,82 %	4,82 %
Acidität nach dem Trocknen bei 110° C. gefunden	0,21 %	5,183 %	8,029 %	9,935 %
Latent geword. Säure gefund.(uncorrigirt)		5,2395 %	5,013 %	5,0525 %
Latent geword. Säure gefunden (corrigirt)		4,7072 %	4,47 %	4,52 %

Nr. 2	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammtextract . .	2,262 %			
Asche	0,224 %			
Corrigirter Extract .	1,858 %			
Gesammtsäure . . .	0,48 %	20,46 %	16,560 %	18,94 %
Zugesetzte Säure . .		19,98 %	16,08 %	18,46 %
Corrigirte Säure . . .		20,16 %	16,26 %	18,64 %
Latent gewordene Säure berechnet .		4,3 %	4,3 %	4,3 %
Acidität nach dem Trocknen bei 110° C. gefunden	0,18 %	15,61 %	11,93 %	14,42 %
Latent geword. Säure gefund.(uncorrigirt)		4,85 %	4,63 %	4,52 %
Latent geword. Säure gefunden (corrigirt)		4,55 %	4,33 %	4,22 %

Nro. 3	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammtextract . . .	1,890 %			
Asche	0,138 %			
Corrigirter Extract .	1,617 %			
Gesammtsäure . . .	0,695 %	11,24 %	16,275 %	18,04 %
Zugesetzte Säure . .		10,545 %	15,58 %	17,345%
Corrigirte Säure . . .		10,68 %	15,715 %	17,48 %
Latent geword. Säure berechnet		3,74 %	3,74 %	3,74 %
Acidität nach dem Trocknen bei 110° C. gefunden	0,135 %	6,998 %	11,9875 %	13,59 %
Latent geword. Säure gefund.(uncorrigirt)		4,242 %	4,2875 %	4,45 %
Latent geword. Säure gefunden (corrigirt)		3,68 %	3,7275 %	3,89 %

Nro. 4	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammtextract . . .	5,183 %			
Asche	0,353 %			
Corrigirter Extract .	4,71 %			
Gesammtsäure . . .	0,63 %	90,63 %	90,63 %	70,83 %
Zugesetzte Säure . .		90,00 %	90,00 %	70,2 %
Corrigirte Säure . . .		90,12 %	90,12 %	70,32 %
Latent geword. Säure berechnet		10,9 %	10,9 %	10,9 %
Acidität nach dem Trocknen bei 110° C. gefunden	0,12 %	79,48 %	79,38 %	60,08 %
Latent geword. Säure gefund.(uncorrigirt)		11,15 %	11,25 %	10,75 %
Latent geword. Säure gefunden (corrigirt)		10,64 %	10,74 %	10,24 %

Nro. 5	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammtextract	2,632 %		
Asche	0,262 %		
Corrigirter Extract	2,040 %		
Gesammtsäure	0,5625 %	17,81 %	20,5625 %
Zugesetzte Säure		17,2475 %	20,00 %
Corrigirte Säure		17,5775 %	20,33 %
Latent geword. Säure berechnet		4,72 %	4,72 %
Acidität nach dem Trocknen bei bei 110° C. gefunden . . .	0,33 %	13,24 %	16,10 %
Latent gewordene Säure gefunden (uncorrigirt) . . .		4,5700 %	4,4625 %
Latent geword. Säure gefunden (corrigirt)		4,3375 %	4,23 %

Nro. 6	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammtextract	2,423 %		
Asche	0,218 %		
Corrigirter Extract	1,935 %		
Gesammtsäure	0,63 %	20,63 %	23,63 %
Zugesetzte Säure		20,00 %	23,00 %
Corrigirte Säure		20,27 %	23,27 %
Latent geword. Säure berechnet		4,48 %	4,48 %
Acidität nach dem Trocknen bei 110° C. gefunden	0,27 %	16,25 %	19,26 %
Latent geword. Säure gefunden (uncorrigirt)		4,38 %	4,37 %
Latent geword. Säure gefunden (corrigirt)		4,02 %	4,01 %

Nehmen wir nun aus den für jeden Wein erhaltenen ziemlich miteinander übereinstimmenden Resultaten jedesmal das arithmetische Mittel, so erhalten wir für die latent gewordene Säure bei:

Nro. 1 4,5657 %
„ 2 4,366 %
„ 3 3,765 %
„ 4 10,54 %
„ 5 4,283 %
„ 6 4,015 %.

Bei den drei ersten Weinen zeigt dieses Mittel nur ganz geringe Abweichung von der berechneten Menge, eine grössere bei Nro. 4, doch auch hierbei zeigt sich das Verhältniss der Abweichung der durch den Versuch gefundenen latent gewordenen Säuremenge zu der berechneten als dasselbe, wie bei Nro. 1, 2, 3, und dürfte diese Verschiedenheit wohl innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Bei Nro. 5 und 6 wird die Abweichung verhältnissmässig grösser. Sie ist jedenfalls auf den grössern Gehalt an Gerbsäure und Farbstoff der Rothweine zurückzuführen.

Ein Versuch mit entfärbtem Rothwein bestätigte diese Voraussetzung. Der Wein Nro. 5 zeigte nach dem Entfärben mit Thierkohle einen Extractgehalt von 2,575 % gegenüber 2,632 % des nicht entfärbten. Aus diesem Extractgehalt berechnet sich die Menge der latent werdenden Säure (corr.) auf 4,58 %. Nimmt man nun für den Gehalt an Gerbsäure auch noch eine geringe Correctur als nöthig an, so liegt das erhaltene Resultat ganz innerhalb der Fehlergrenze.

Für beide Weinsorten, Weiss- und Rothwein, lässt sich also die Menge der latent werdenden Säure annähernd berechnen, nur ist eben bei Rothweinen der Gehalt an Farbstoff und Gerbsäure zu berücksichtigen.

Zu bemerken ist hierzu noch, dass, während bei den Weinen von geringerm Extractgehalt nur ganz geringe Spuren unlöslicher Bestandtheile zurückbleiben, bei dem extractreichen Madeira eine verhältnissmässig grosse Menge ungelöst bleibt. Der in Wasser unlösliche Rückstand löst sich leicht in Natronlauge und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. Dieser Körper dürfte wohl

als Huminsäure zu betrachten sein, die sich ja beim Kochen von Kohlenhydraten mit Säuren bildet[1]).

Verläuft die Veresterung des Extractes nach den oben aufgestellten Gleichungen, so muss der Extract des mit Weinsäure versetzten Weines nach dem Trocknen bei 110° C. ein geringeres Gewicht haben, als der Summe des Weinextractes und der zugesetzten Weinsäure entspricht, da die Veresterung unter Wasseraustritt vor sich geht. **Diese Abnahme wurde jedoch bei sämmtlichen Weinen grösser gefunden, als der Berechnung entspricht.** Zum Theil rührt dies jedenfalls daher, dass beim Zusatze von Weinsäure zum Weine die Salze flüchtiger Säuren in weinsaure Salze übergeführt werden, und dass so nach dem Trocknen die im eigentlichen Extract an Basen gebundene flüchtige Säure nicht mehr vorhanden ist, also auch nicht mehr mitgewogen wird. Abgesehen von diesem Verlust ist eine weitere Abnahme des Extractes vielleicht einer Anhydrisirung der gebildeten Aethersäuren zuzuschreiben.

Dass Glycerin einen merklichen Einfluss auf die Menge der latent werdenden Säure ausüben würde, ist nicht sehr wahrscheinlich. Selbst bei verhältnissmässig grössern Mengen von Glycerin könnte der Einfluss nicht bedeutend sein, da dieses ja selbst Weinsäureäther zu liefern im Stande ist, und so also zum grössten Theil den Fehler wieder ausgleichen würde.

Da wir daher den Extract des reinen Weines in seinem Verhalten gegen Weinsäure als etwas Einheitliches nach diesen Versuchen wohl betrachten durften, und auch die Möglichkeit gegeben war, die Menge der latent werdenden Säure von vornherein zu berechnen

[1]) Beilstein Lehrb. p. 609.

so war nun die Frage zu untersuchen, wie sich der Extract von Weinen verhalte, mit denen irgend eine Veränderung vorgenommen war, also von nicht reinen Weinen, in denen fremde Extractbestandtheile enthalten sein konnten. Es wurden daher dieselben Versuche, wie sie bisher mit notorisch reinen Weinen gemacht waren, mit mehr oder minder **künstlich** hergestellten Weinen und Flüssigkeiten gemacht. Es wurden einer solchen Untersuchung unterzogen:

Nr. 7. Eine Lösung von käuflichem Traubenzucker.

„ 8. Eine Lösung der vom käuflichen Traubenzucker nach der Gährung bleibenden, also nicht gährungsfähigen Extractbestandtheile.

„ 9. Wein, der notorisch mit unreinem Traubenzucker behandelt war.

„ 10. Wein, der notorisch mit Rohrzucker gallisirt war.

„ 11. Wein, der durch Petiotisiren unter Anwendung von Rohrzucker gewonnen war.

Nach dem Verhalten des eigentlichen Weinextractes durfte vielleicht erwartet werden, dass der aus diesen Flüssigkeiten gewonnene extractartige Rückstand sich anders verhalte. Die Resultate sind folgende:

Nro. 7			
Traubenzucker (Extract) . . .	4,678 %	4,678 %	9.356 %
Zugesetzte Säure (-Gesammts.)	16,115 %	17,753 %	20,132 %
Fixe Säure	16,115 %	17,753 %	20,132 %
Flüchtige Säure	—	—	—
Acidität des Weinsteinniederschlages	—	—	—
Säure nachdem bei 110° getrocknet	12,787 %	14,420 %	13,471 %
Latent gewordene Säure . . .	3,328 %	3,333 %	6,661 %

Nro. 8	Gährungsproduct	Gährungsproduct und Weinsäure	Gährungsproduct und Weinsäure
Gesammt-Extract	2,092 %		
Asche	0,090 %		
Gesammtsäure	0,53 %	20,31 %	21,578 %
Fixe Säure	0,53 %	20,31 %	21,578 %
Flüchtige Säure	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Acidität des Weinsteinniederschlages	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Säure nachdem bei 110° C. getrocknet	0,4975 %	17,805 %	18,95 %
Corrigirter Extract	1,505 %	—	—
Zugesetzte Säure		19,78 %	21,048 %
Corrigirte Säure		20,28 %	21,546 %
Latent geword. Säure (berechn. wie bei Wein)		3,50 %	3,50 %
Latent gewordene Säure gefunden (uncorrigirt)		2,505 %	2,628 %
Latent gewordene Säure gefunden (corrigirt)		2,473 %	2,596 %

Nr. 9	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammt-Extract	2,304 %		
Asche	0,193 %		
Alkohol	5,8 V %		
Gesammtsäure	0,48 %	20,48 %	24,87 %
Fixe Säure	0,427 %	20,42 %	24,81 %
Flüchtige Säure direct	0,047 %	0,058 %	0,057 %
„ „ indirect	0,053 %	0,060 %	0,06 %
Acidität des Weinsteinniederschlages vor der Destillation	0,0375 %	0,105 %	0,105 %
Acidität des Weinsteinniederschlages nach der Destillation	0,0375 %	0,098 %	0,097 %
Säure nachdem bei 110° C. getrocknet	0,21 %	16,59 %	20,95 %
Corrigirter Extract	1,901 %		
Zugesetzte Säure		20,00 %	24,39 %
Corrigirte Säure		20,21 %	24,6 %
Latent geword. Säure berechnet		4,4 %	4,4 %
Latent gewordene Säure gefunden (uncorrigirt)		3,89 %	3,92 %
Latent gewordene Säure gefunden (corrigirt)		3,62 %	3,65 %

Nro. 10	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammt-Extract	2,091 %		
Asche	0,154 %		
Alkohol	8,1 V %		
Gesammtsäure	0,54 %	20,54 %	20,54 %
Fixe Säure	0,510 %	20,50 %	20,495 %
Flüchtige Säure direct . . .	0,029 %	0,038 %	0,038 %
Flüchtige Säure indirect . . .	0,03 %	0,040 %	0,045 %
Acidität des Weinsteinniederschlages vor der Destillation	0,045 %	0,165 %	0,165 %
Acidität des Weinsteinniederschlages nach der Destillation	0,045 %	0,148 %	0,148 %
Säure nach dem bei 110 ° C. getrocknet	0,27 %	16,64 %	16,59 %
Corrigirter Extract	1,667 %	—	—
Zugesetzte Säure		20,00 %	20,00 %
Corrigirte Säure		20,27 %	20,27 %
Latent geword. Säure berechnet		3,86 %	3,86 %
Lat. gew. Säure gefd. uncorrigirt		3,90 %	3,95 %
Lat. gew. Säure gefdn. corrigirt		3,63 %	3,68 %

Nro. 11	Wein	Wein u. Weinsäure	Wein u. Weinsäure
Gesammt-Extract	1,527 %		
Asche	0,152 %		
Alkohol	6,1 V %		
Gesammtsäure	0,54 %	20,54 %	22,68 %
Fixe Säure	0,51 %	20,45 %	22,60 %
Flüchtige Säure direct . . .	0,027 %	0,078 %	0,076 %
Flüchtige Säure indirect . . .	0,03 %	0,090 %	0,08 %
Acidität des Weinsteinniederschlages vor der Destillation	0,1125 %	0,255 %	0,252 %
Acidität des Weinsteinniederschlages nach der Destillation	0,1125 %	0,21 %	0,21 %
Säure nach dem bei 110 ° C. getrocknet	0,3075 %	18,07 %	20,14 %
Corrigirter Extract	1,0655 %	—	—
Zugesetzte Säure		20,00 %	22,14 %
Corrigirte Säure		20,3075 %	22,4475 %
Latent geword. Säure berechnet		2,46 %	2,46 %
Lat. gew. Säure gefd. uncorrigirt		2,47 %	2,54 %
Lat. gewd. Säure gefdn. corrigirt		2,3005 %	2,3075 %

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den bei Naturweinen erhaltenen, so findet man in dem Verhältniss der Abnahme resp. des Latentwerdens der Säure durch den Extract **keine** Differenz bei dem mit Rohrzucker gallisirten Weine: Es findet sich ebenso keine bei dem mit Rohrzucker petiotisirten Weine.

Dass bei dem gallisirten Weine (Nro. 10) keine Differenz gefunden wurde, lässt sich nun einfach dadurch erklären, dass der grösste Theil des Extractes — eigentlich die ganze Menge — eben natürlicher Extract ist, wie ihn die Traube liefert, und dass der vom Zusatz von Rohrzucker herrührende Theil — Glycerin — von zu geringer Menge in diesem Weine ist, um eine deutliche Veränderung in dem Verhalten gegen Weinsäure erkennen zu lassen. Damit stimmt auch das Verhalten des Extractes, der aus einem nach dem System Petiot unter Anwendung von Rohrzucker hergestellten Weine erhalten war. Und es lehrt diese Beobachtung, dass in den Trestern dieselben Extractivstoffe wie im Safte enthalten sind, und dass sich also gegen eine Verbesserung resp. Vermehrung des Weines nach den Systemen Gall oder Petiot von chemischer Seite nichts einwenden lässt, falls reiner Traubenzucker oder Rohrzucker dabei verwendet wird.

Während nun bei den eigentlichen Extractivstoffen des Weines die Menge der latent werdenden Säure als Mehrfaches der Extractmenge beobachtet wurde, finden wir, dass durch den unreinen käuflichen Traubenzucker von 100 Zuckertheilen blos etwa 71 Theile Weinsäure latent gemacht werden. Darnach war es wohl wahrscheinlich, dass ein Zusatz von unreinem Traubenzucker

zum Weine sich durch die Menge der latent werdenden Säure erkennen lasse.

Nach der Gährung finden wir bei Nro. 8 eine Extractmenge, die, falls sie gegen Weinsäure dasselbe Verhalten wie der eigentliche Weinextract zeigte, 3,5 % Weinsäure hätte latent machen sollen, während die wirklich latent gewordene Säure blos 2,47 % bis 2,59 % beträgt. Es zeigen also die unvergährbaren Rückstände unreinen Traubenzuckers der Weinsäure gegenüber ein Verhalten, das den Zusatz von solchem sofort erkennen lässt.

Wurde ein Naturwein mit schlechtem unreinem Traubenzucker versetzt, so ist zu erwarten, dass die Menge der latent werdenden Säure in der Mitte liegt, zwischen der durch den Extract eines Naturweines und der durch die unvergährbaren Rückstände von unreinem Traubenzucker latent werdenden Säure.

Bei Nro. 9 ist nun die Differenz zwischen der berechneten und der wirklich latent gewordenen Säure

etwa	0,8 %
bei Nro. 8 etwa	1,0 %
bei einem Naturweine	0,25 %.

Es liegt also die Menge der latent werdenden Säure bei dem mit unreinem Traubenzucker versetzten Weine ungefähr in der Mitte zwischen der bei einem Naturwein und der bei einem aus der vergohrenen Lösung unreinen Traubenzuckers erhaltenen Extract latent werdenden Säuremenge. Zu berücksichtigen ist natürlich, ob wir es mit einem Rothweine oder einem Weissweine zu thun haben.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so finden wir:

1. Beim Zusatze von Weinsäure zum Wein findet eine Verschiebung der Säuren in ihren Salzen und Aethern statt und zwar:

a) flüchtige Säure wird aus ihren Salzen und Aethern ausgeschieden, es entstehen weinsaure Salze und Weinsäureäther, flüchtige Säure wird frei;

b) neutrale-weinsaure Salze werden in saure weinsaure Salze übergeführt. Nehmen wir aber das Vorhandensein neutraler weinsaurer Salze im Wein an, so können wir nicht annehmen, dass freie Säuren vorhanden sind. Das, was wir also als flüchtige Säuren bezeichnen, sind entweder flüchtige saure Aether oder durch Zersetzung von Aethern flüchtiger Säuren entstandene flüchtige Säuren. Von dem Vorhandensein dieser Aether dürfte auch die Erscheinung herrühren, dass bei der Destillation mit Wasserdämpfen die Menge der flüchtigen Säuren grösser ist, als sie bei der einfachen Destillation gefunden wird, ebenso wenn durch Zusatz sonst indifferenter Substanzen der Siedepunkt der Flüssigkeit erhöht wird;

c) in Folge der Reactionen sub 1 a und b findet eine Vermehrung des Weinsteingehaltes statt;

d) der den Weinstein enthaltende Niederschlag, der durch Alkohol-Aether hervorgebracht wird,

besteht nicht ausschliesslich aus saurem weinsauren Kali, sondern er enthält auch saure Aether. Ein Theil dieser Aether wird durch einfaches Kochen mit Wasser verseift, ein anderer erst durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge.

e) Ein merklicher Unterschied zwischen Natur- und Kunstweinen bezüglich ihres Verhaltens gegen Weinsäure ist nicht zu finden, so lange nicht der Wein abgedampft und der Extract getrocknet wird, ebensowenig ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Roth- und Weissweine. Blos bei solchen Flüssigkeiten, die hergestellt sind durch einfaches Vergähren von Zucker, finden die sub. 1 a, b, c, d besprochenen Veränderungen durch Zusatz von Weinsäure nicht statt, jedenfalls weil weder Salze noch Aetherarten in solchen Flüssigkeiten enthalten sind, die sich mit Weinsäure umsetzen können.

2. Beim Erhitzen von Wein und Weinsäure und Trocknen des Extractes bei 110° C. während mehrerer Stunden entstehen Aether der Weinsäure mit den Extractivstoffen und zwar saure oder neutrale Aether, so dass Weinsäure latent wird, d. h. Verbindungen liefert, in denen die Weinsäure ihre sauren Eigenschaften gar nicht oder zum Theil nicht zeigt. Die dabei entstehenden neutralen Aether sind in Wasser unlöslich, die sauren sind in Wasser löslich, erstere entstehen dann, wenn die Menge der Weinsäure nicht hinreicht, um saure bilden zu können. Die sauren Aether entstehen bei Gegenwart von überschüssiger Weinsäure, beide können durch Kochen mit Alkalien verseift werden.

3. Die Menge der durch den Extract eines Weines latent werdenden Säure lässt sich annähernd berechnen.

4. Eine chemische Werthbestimmung, wie sie gehofft war[1]), lässt sich in allen Fällen auf diese Weise nicht erreichen.

5. Weine, die mit Rohrzucker oder reinem Traubenzucker vor der Gährung versetzt wurden, lassen sich von Naturweinen nicht unterscheiden durch die Menge der latent werdenden Säure. Dagegen ist die Säuremenge, die durch den Extract von Weinen, die mit unreinem käuflichem Traubenzucker, dem sogenannten Kartoffelzucker, versetzt wurden, latent wird, verhältnissmässig geringer als bei Naturweinen.

6. Rothweine verhalten sich etwas anders als Weissweine in Folge des grössern Gehaltes an Farb- und Gerbstoffen. Die Menge der latent werdenden Säure ist verhältnissmässig etwas geringer als bei Weissweinen, aber nur scheinbar: Sobald man von ihrem Extractgehalt einen dem Farbestoff und der Gerbsäure entsprechenden Abzug macht, stimmt die Menge der latent werdenden Säure mit der von Weissweinen überein.

Für die Bestimmung der freien Weinsäure im Wein dürften diese Resultate folgende Fingerzeige geben.

1. Die Fällung mit Alkohol-Aether des im Weine enthaltenen Weinsteines sowohl, wie des aus freier Säure

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 1022.

durch Alkalizusatz gebildeten, liefert deshalb keine guten Resultate, weil ausser dem Weinstein auch andere sauer reagirende Substanzen, besonders saure Aether, gefällt werden. Bei Zusatz von essigsaurem Kali oder Kalilauge werden nun diese sauren Aether in ihr Kalisalz übergeführt und geben nun neutrale Reaction, so dass der nun erhaltene Niederschlag weniger Alkali zur Neutralisation verbraucht, als der vor Zusatz von Kalilauge oder essigsaurem Kali erhaltene, wie es ja auch von Amthor[1]) gefunden wurde.

2. Freie Weinsäure dürfen wir dann als sicher vorhanden annehmen, wenn die Acidität des Alkohol-Aether-Niederschlages vor und nach Zusatz von Weinsäure dieselbe ist, ebenso dann, wenn nach dem Abdampfen eines Weines und Trocknen des Extractes bei 105—110° ein in Wasser unlöslicher Rückstand bleibt, der sich mit Natronlauge verseifen lässt. (Der saure Aether dürfte kaum sich bilden, da zu dessen Bildung gewöhnlich eine so grosse Menge Weinsäure gehört, wie sie im Naturweine nicht vorkommt und wie sie auch Niemand zusetzt.)

Die Frage, ob in Weinen geringer Jahrgänge freie Weinsäure vorkomme, dürfte dahin beantwortet werden, dass es nicht wahrscheinlich ist, dass freie Weinsäure in grösserer Menge vorkomme, besonders desshalb, weil diese Weine gewöhnlich auch einen ziemlich bedeutenden Aschengehalt[2]) haben, und sonach für eventuell in den Trauben vorhandene freie Weinsäure auch das Material zur Salzbildung liefern. Bei Weinen besserer Jahrgänge ist das Verhältniss ein solches, dass schon

[1]) Fresenius, Zeitschr. für an. Chem. 21. 195.
[2]) Fresenius, Zeitschr. 21. 195.

ziemlich bedeutende Mengen Weinsäure solchen Weinen zugesetzt werden können, ohne dass es überhaupt möglich sein wird, durch die Analyse freie Säure zu constatiren.

Eine genaue quantitative Bestimmung der zu einem Naturweine gegebenen Weinsäure lässt sich desshalb nicht ausführen, weil die Weinsäure Reactionen im Weine eingeht, die wir bis jetzt, wenigstens quantitativ genau, nicht verfolgen können.

Möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br., im März 1884.

Emil Wack.

Buchdruckerei
KIEPERT & VON BOLSCHWING
Freiburg i. B.